Практическое занятие № 3

*Фазовые равновесия*

Цель занятия: освоить методику построения фазовых диаграмм.

Теоретическое введение

Система, состоящая из нескольких фаз, называется *гетерогенной. Фазой* называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей поверх­ностью.*.*

Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее: называется *компонентом* или *составляющим веществом.* Например, в водном растворе хлорида натрия Н2О и NaCl представляют собой составляющие вещества.

Наименьшее число составляющих веществ, через которое выражается состав любой фазы, называется *числом независимых компонентов* данной системы. Число независимых компонентов равняется общему числу составляющих веществ равновесной сис­темы минус число уравнений, связывающих их концентрации. Поясним это в примерах. В смеси, состоящей из газообразных водорода, гелия и аргона между которыми нет химического взаимодействия, число составляющих веществ равно числу независимых компонентов, т. е. трем.

*Правило фаз Гиббса*

*Правило фаз Гиббса, является одним из важных применений второго начала термодинамики к из*учению превращений в гетерогенных системах.

Пусть система состоит из Ф фаз и содержит К компонентов, которые присутствуют во всех фазах. В равновесной системе температура и давление, а также химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы.

Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и концентрациями всех компонентов. Для определения состава любой фазы, содержащей К компонентов, достаточно указать содержание (К–1) компонентов.

Для описания состояния Ф фаз системы требуется Ф(К–1) переменных; по составу и две переменные (температура и давление), характеризующие влияние внешних условий на состояние равновесия системы; следовательно, Ф (К–1)+2 переменных.

Обозначив через С число независимых переменных или число степеней свободы, получаем

С = Ф(К-1)+2-(Ф-1)К

или

С = К- Ф +2. (2.1)

Соотношение (2.1) называется основным законом фазового равновесия или правилом фаз Гиббса: *число степеней свободы равновесной термодинами­ческой системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два..*

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т. е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонен­тов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и при­рода фаз оставались прежними.

При классификации систем их принято разделять по числу фаз на однофаз­ные, двухфазные и т. д., по числу компонентов – на однокомпонентные, двухкомпонентные, трехкомпонентные; по числу степеней свободы – на нонвариантные (С=0), моновариантные (С=1), двухвариантные (С=2), трехвариантные (С = 3) и т. д.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например электрические и магнитные поля, поле тяготения и т. п., то в уравнении (9.1) число внешних факторов будет

больше двух. Обозначив через *п* число внешних факторов, влияющих на

равновесие в данной системе, получим

С = К-Ф + *п*. (2.2)

*Уравнение Клапейрона-Клаузиуса*

Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной двухфазной системы, находящейся в состоянии равновесия, выражается уравнением Клапейрона:

=, (2.3)

где Δ*Н*ф. п – теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, возгонка, плавление, превращение модификаций);  – температурный коэффициент давления насыщенного пара; Δ*Vm* – разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

В области температур, далеких от критической, для равновесий - твердое вещество ↔ пар; жидкость ↔ пар в случаях испарения или возгонки мольным объемом конденсированной фазы (твердого тела или жидкости) по сравнению с мольным объемом пара можно пренебречь; пар подчиняется уравнению идеального газа. Подставляя *V*пар = , получаем уравнение Клаузиуса -Клапейрона:

=. (2.4)

*Диаграмма состояния воды*

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества в разных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из них является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах, существует белое и серое олово, известен белый, фиолетовый и черный фосфор. Каждая модификация устойчива в определенном интервале температуры и давления. Согласно (2.1) при К = 1 число степеней свободы будет С = 3-Ф.Таким образом, число равновесных фаз не может быть больше трех т.е могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трехфазные.

Диаграмма, выражающаязависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от ее состава, называется диаграммой состояния или *фазовой диаграммой*.

Рассмотрим диаграмму состояния воды, построенную на основе опытных измерений давления пара воды при различных температурах, а также изучения влияния давления на температуру плавления льда (рис.  1)

*P* B

C

жидкость

лед

О

D

A пар

*Т*

Рис. 1.  Диаграмма состояния воды

На диаграмме (рис.  1) показаны три пересекающиеся в одной точке О кривые − АО*,* ОСи ОВ*,* которые разделяют все поле диаграммы на три фазовых поля: поле устойчивости твердой фазы (льда), жидкой воды и воды в парообразном состоянии (пар).

Любая точка на каждом из фазовых полей характеризует однофазную систему (лед, воду или пар), обладающую, в соответствии с правилом фаз, двумя степенями свободы. Это означает, что в пределах фазового поля можно изменять произвольно температуру и давление, причем состояние воды при этом не изменяется.

Кривая АОхарактеризует изменение давления пара над льдом с ростом температуры (лед↔пар; Ф = 2, С = 1). Из положения этой линии на диаграмме следует, что давление пара над льдом мало и растет с повышением температуры. При температуре, соответствующей точке О*,* лед плавится и превращается в жидкую воду.

Кривая ОС соответствует изменению давления насыщенного пара над жидкой водой с ростом температуры (вода↔пар; Ф = 2, С = 1). Наибольшее давление насыщенного пара наблюдается при критической температуре воды (374 °С).

Линия ОВхарактеризует зависимость температуры плавления льда от давления (лед↔вода; Ф = 2, С = 1).

Итак, точки на линиях, разделяющих фазовые поля, характеризуют равновесия двух фаз; при этом система моновариантна, т.е. каждой произвольно заданной температуре соответствует строго определенная величина давления насыщенного пара (кривые АОи ОС) или же произвольно заданному давлению отвечает вполне определенная температура плавления льда (линия ОВ)*.*

Фазовые поля сходятся в точке О (тройная точка – *Р* = 610 Па, *Т* = 273, 15 К). Здесь в равновесии находятся три фазы: лед↔вода↔пар. Система при этом безвариантна или нонвариантна; изменение хотя бы одного из условий приводит к исчезновению какой-либо из фаз. Таким образом, руководствуясь этой диаграммой состояния, можно охарактеризовать состояние воды при самых различных условиях.

На диаграмме состояния воды линия ODхарактеризует неустойчивое *(метастабильное)* состояние *переохлажденной* воды в области устойчивости льда.

**Вопросы для самопроверки**

1. Дайте определения терминам: фаза, компонент, степень свободы, динамическое равновесие, фазовая диаграмма.

2. Сформулируйте правило фаз Гиббса.

3. Приведите уравнение правила фаз для конденсированных и неконденсированных систем.

4. Что называется фазовой диаграммой состояния? В каких координатах строят диаграммы одно- и двухкомпонентных систем?

5. Изобразите фазовую диаграмму воды в системе координат температура – давление. Отметьте на ней фазы, которые могут существовать в равновесии при условиях, определяемых: 1) каждой областью между линиями диаграммы, 2) каждой линией диаграммы. Объясните, что представляют собой тройная и критические точки.

6. Изобразите фазовую диаграмму воды в системе координат температура – давление. Объясните, что представляют собой тройная и критические точки.

7. Что означает термин «давление пара жидкости (или твердого вещества)»?

8. Постройте фазовую диаграмму воды, укажите на ней важнейшие температурные точки и объясните смысл различных линий этой диаграммы. При каких условиях образуется иней?

9. Изобразите фазовую диаграмму серы, обращая внимание на ее важнейшие особенности, и объясните, почему твердая сера имеет две разные температуры плавления в зависимости от скорости, с которой ее нагревают. Какое физическое явление иллюстрирует эта диаграмма?

10. Объясните, какая связь существует между теплотой фазового перехода, температурой и давлением.

11. Выведите и проанализируйте уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

Задачи для самоконтроля

**1.** Привести примеры однокомпонентных систем, состоящих из одной, двух и трех фаз.

**2.**Приведенные равновесия при 500 ºС смещены вправо

СOS (г) + H2O (г) ↔ CO2 + H2S (г)

CS2 (г) + 2H2O (г) ↔ CO2 (г) + 2H2S (г)

Применить к этой системе правило фаз.

**3.**Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз? Ответ обоснуйте.

**4.**Привести примеры двухкомпонентных систем, состоящих из одной, двух, трех и четырех фаз.

**5.**Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системе? Ответ обоснуйте.

**6.**В процессе водоочистки большую роль играет коагулирование коллоидных примесей. При этом используется реакция

Al2(SO4)3 (ж) + 3Ca(HCO3)2 (ж) = 3CaSO4 (т) + 6СO2 (г) + 2Al(OH)3 (т).

Определить фазовый состав и степень свободы системы.

**7.**Получение фосфора и возгонка его в электрической печи из шихты, содержащей фосфорнокислый кальций протекает по уравнению:

2Ca3(PO4)2 (т) + 10С(т) + 6 SiO2(т) + P4(г) + 10 СО(г) + 6СaSiO3 (т)

Определить число фаз, число независимых компонентов и степень свободы этой системы. какие из параметров можно изменять произвольно, не нарушая фазового состава системы?

**8.**Временная жесткость воды связана с наличием солей Ca(HCO3)2 и Mg(HCO3)2. При кипячении воды эти соли выпадают в осадок согласно уравнениям:

Ca(HCO3)2 = CaCO3 (т) + CO2 (г) + H2O (ж)

2Mg(HCO3)2 = MgCO(OH)2 (т) + 3CO2 (г) + H2O (ж)

Определить фазовый состав системы, число независимых компонентов и степень свободы.

**9.**В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:

MgCO3 (т) = MgO (т) + CO2 (г) (400 – 500 ºС)

2CaSO4 (т) = 2СaO (т) + 2SO2 (г) + O2 (г) (800 – 900 ºC)

CaCO3 (т) = СaO (т) + CO2 (г) (850 – 900 ºC)

Na2SO4 (т) + 2C (т) + CaCO3 (т) = Na2CO3 (т) + CaS (т) + 2CO2 (г) (1000 ºC)

Fe2O3 (т) + С (т) = 2FeO (т) + СО (г) (1100 ºC).

Применить правило фаз к каждой реакции в отдельности.

**10.**Кремний получают разложением силанов при 400 - 500 ºС:

SiH (т) = Si (т) + 2Н2 (г)

Si2H6 (т) = 2Si (т) + 3Н2 (г)

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

SiH4 (т) + Si2H6 (т) = 3Si (т) + 5H2(г)

Определить фазовый состав суммарной реакции в указанном интервале температур.

Контрольная работа № 1

По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А с молекулярной массой *М* в твердом и жидком состояниях *(d*тви *d*жв кг/м3) в тройной точке (тр.т.):

1) постройте график зависимости lg *P* от 1/Т;

2) определите по графику коор­динаты тройной точки;

3) рассчитайте среднюю теплоту испарения и возгонки;

4) постройте график зависимости давления насыщенного па­ра от температуры;

5) определите теплоту плавления вещества при температуре тройной точки;

6) вычислите d*T*/d*P* для процесса плавле­ния при температуре тройной точки;

7) вычислите температуру плавления вещества при давлении *Р* Па;

8) вычислите изменение энтро­пии, энергий Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке;

9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления:

а) *Т*тр.т., Ртр.т.,б) *Т*н..т..к., *Р =* 1∙105 Пa.

Необходимые для расчета данные приведены в таблице № 3.

Таблица № 3.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № ва-рианта | Твердое состояние | Жидкое состояние | Твердое состояние | Жидкое состояние | Условия |
| *Т*, К | *Р*, Па | *Т*, К | *Р*, Па |
| 1 | 268,2  269,2  270,2  271,2  272,2 | 401,2  437,2  475,9  517,2  533,3 | 269,2  272,2  273,2  275,2  278,2  283,2  288,2 | 505  533,2  573  656  760  982  1600 | *M* = 18  *Р* = 40,5∙105 Па  *d*т= 918  *d*ж = 1000 |

Продолжение табл. № 3.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № ва-рианта | Твердое состояние | Жидкое состояние | Твердое состояние | Жидкое состояние | Условия |
| 2 | 248,0  254,4  258,0  259,0  260,0 | 7998  13300  17995  19995  23327 | 260,0  265,0  270,0  278,0  282,0 | 23327  27190  31860  40290  47990 | *M* = 27  *Р*= 800∙105 Па  *d*т=718  *d*ж = 709 |
| 3 | 58  59,2  63  64 | 3999  11997  14663  17329 | 64,0  66,0  67,8  69,0  71,0 | 17329  22394  27993  31992  39990 | *M* = 28  *Р* = 500∙105 Па  *d*т = 1026  *d*ж = 808 |
| 4 | 100  104  107  109  110,5  112 | 4132  8531  14663  19995  25367  29653 | 105  112  114  115  116  117 | 17329  29653  34738  38657  46435  53053 | *M* = 30  *Р*= 900∙105 Па *d*т= 1272  *d*ж = 1260 |
| 5 | 229,2 248,0  257,0  267,2  273,2 | 133,3 694,5  1333  2966  4786 | 273,2 282,5  298,2  306,7  312,5  316,5 | 6665  4786  12697  16396  18929  21328 | *M* = 32  *Р*= 300∙105 Па  *d*т= 837  *d*ж = 825 |
| 6 | 173  178  183  184  190 | 7330  11600  16795  19995  31 192 | 190  196  200  207  215  221 | 31 192  38657  46655  55986  69476  77314 | *M* = 34  *Р*= 450∙105 Па  *d*т= 1010  *d*ж = 980 |
| 7 | 196  203  213  220 | 101 325  190491  402360  648 480 | 212  220  223  239  241  242 | 592 751  648 480  674 824  1005114  1 065 237  1 131 722 | *M* = 44  *Р*= 750∙105Па  *d*т= 1542  *d*ж = 1510 |